

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-115485

(43)Date of publication of application : 16.05.1991

(51)Int.Cl.

C09K 3/18

(21)Application number : 01-255605

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1989

(72)Inventor : SUZUKI TAKEHIRO

(54) WATER-BASE ORGANOSILICON COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which, when applied to a base material for civil engineering or construction, such as concrete, shows an excellent ability to prevent water absorption, prevents deterioration of the base material and at the same time can impart long-term durability thereto by emulsifying a specified alkylalkoxysilane in water with a specified emulsifying agent.

CONSTITUTION: An alkylalkoxysilane (A) obtained by reacting a 6-20C α -olefin (e.g. 1-octene) with a hydroalkoxysilane (e.g. triethoxysilane) is emulsified in water by using an emulsifying agent comprising a silicone (e.g. nonionic polydimethylsiloxane modified with polyalkylene oxide) or a fluorine compound (e.g. perfluoroalkylsulfonamide-modified polyalkylene oxide) to give the title composition. When applied to a base material for civil engineering or construction, such as concrete, this composition penetrates deeply into the inside of the base material to combine therewith, so that it shows an excellent ability to prevent water absorption after drying, prevents deterioration of the base material and at the same time can impart long-term durability thereto.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-115485

⑬ Int. Cl.⁵
C 09 K 3/18

識別記号
1 0 4

庁内整理番号
8318-4H

⑭ 公開 平成3年(1991)5月16日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 水性有機珪素系組成物

⑯ 特 願 平1-255605

⑰ 出 願 平1(1989)9月29日

⑱ 発 明 者 鈴木 健 弘 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
⑲ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称

水性有機珪素系組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 炭素数6から20の α -オレフィンにヒドロアルコキシシランを反応させて得られたアルキルアルコキシシランを(b)シリコーン系乳化剤およびまたはフッ素系乳化剤を用いて水性乳化してなることを特徴とする水性有機珪素系組成物。
2. (a) 遷移金属触媒あるいはラジカル開始剤の存在下、炭素数6から20の α -オレフィンにヒドロアルコキシシランを反応させて得られたアルキルアルコキシシランを用いる請求項1記載の水性有機珪素系組成物。
3. シリコーン系乳化剤またはフッ素系乳化剤とその他の乳化剤とを併用してなる請求項1または2記載の水性有機珪素系組成物。
4. シリコーン系乳化剤がポリアルキレンオキサイド変成ポリジメチルシロキサンである請求項1ないし3いずれか記載の水性有機珪素系組成物。
5. フッ素系乳化剤がフッ素化アルキル基含有ポリ

アルキレンオキサイドである請求項1ないし3いずれか記載の水性有機珪素系組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、コンクリート用水性浸透吸水防止剤として有用な水性有機珪素系組成物に関する。さらに詳しくいえば、(a)炭素数6から20の α -オレフィンにヒドロアルコキシシランを反応させて得られたアルキルアルコキシシランと(b)少なくともシリコーン系乳化剤または/及びフッ素系乳化剤を含有する乳化剤を用いて水性乳化してなる水性有機珪素系組成物に関する。

(従来技術)

従来から、アルキルアルコキシシランがコンクリート等の建築土木材料の撥水剤として有用であることは広く知られていた。一般的には、これらアルコキシシランを種々の溶剤で希釈したものを用いていた。このような溶剤型の組成物は用いる溶剤の毒性、揮発性及び引火性等の性質によりその使用範囲に制限があった。例えば、比較的毒性が少ないイソプロ

ビルアルコールを溶剤に用いた場合、蒸発速度が急速であるため基材への浸透が制限される等の例があった。逆に揮発しにくい溶剤を用いた場合は塗工面が湿润状態になり乾燥し難く、また、一般的に溶剤型は濡れたコンクリート表面に塗工できない等の問題点があった。以上の問題点を解決してアルキルアルコキシシランをコンクリート用の浸透吸水防止剤として用いるためには水溶液あるいは水性分散体にするのが理想的であるが、アルコキシシランは加水分解性が強くそれに続く縮合反応が起こりやすいため水中で安定に存在させることは極めて難しいとされていた。それらの問題を解決する手段として、最近非イオン性の乳化剤を用いてアルキルトリアルコキシシラン等の加水分解性有機珪素化合物を水性乳化させる方法(特開昭62-197369)が報告された。しかしながら、この方法で安定な水性エマルジョンを実際に製造するには比較的多量の非イオン性乳化剤を用いなければならない。非イオン性乳化剤は、アルコキシシランを水中で安定に分散させるのに有用な乳化剤であるが、基材表面あるいは浅い部分に残ることから水性組成物を安定化させるた

る水性有機珪素系組成物は、 α -オレフィンとヒドロアルコキシシランの反応物を反応後精製せずにそのまま使用するため低コストでの製造が可能であり、シリコン系あるいはフッ素系乳化剤の使用により乳化剤全体の添加量を少なくできるだけでなく、場合によって多量に乳化剤を用いなければならない時でも防水性能の低下を最小限に抑えることができる等の理由からコンクリート等の各種建築土木材料用の浸透吸水防止剤として基材に応じた幅広い組成の選択が可能である。さらに、それらの乳化剤の特徴を生かして長期の性能維持や高耐久性及び耐候性付与も可能になることを見いだした。

本発明で使用する α -オレフィンの炭素数は6~20が望ましく、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、あるいはこれらの混合物が挙げられる。使用する α -オレフィンの炭素数が6より小さい場合は、生成したシランの加水分解性及び揮発性が非常に高

め多量に添加するとそれだけ表面近くの親水性が増して長期的な耐久性が悪くなる等の欠点を有していた。

このように一般の乳化剤を用いる場合は、防水性、防水性と安定性とのバランスあるいは浸透性を考慮してその種類、量または組合せ等を選択しなければならない。また、実際にコンクリートの奥深く浸透し防水性能を付与させるには、比較的高価な長鎖アルキルトリアルコキシシランの使用が必要であることから全体的なコストが高くなり、経済的にも不利であった。

〔発明の構成〕

〔課題を解決するための手段〕

本発明は前記した問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、(a)遷移金属触媒あるいはラジカル開始剤の存在下、炭素数6から20の α -オレフィンにトリアルコキシシラン等のヒドロアルコキシシランを反応させて得られたアルキルトリアルコキシシラン等のアルキルアルコキシシランを(b)少なくともシリコン系乳化剤または/及びフッ素系乳化剤を含有する乳化剤を用いて水性乳化してな

いので、塗工直後に一部が基材表面に反応しそれ以上の水性組成物の浸透を遅らせるだけでなく、その間にほとんどのシラン成分が蒸発してしまうため、結果として基材表面のみに撥水性を与えるだけになる。また炭素数が20より大きい場合は、ヒドロシリル化の反応条件が厳しくなると共に生成したシランの分子量も大きすぎるため浸透しにくくなる。

ヒドロアルコキシシランとしては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン等任意のトリアルコキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン等が挙げられるが、望ましくはトリアルコキシシランであり、さらにはトリエトキシシランを用いるのが好ましい。トリメトキシシランから合成される長鎖アルキルトリメトキシシランのメトキシ基はアルカリ性条件下では不安定なので基材内部に浸透する前に基材表面で結合あるいは架橋が起こり易い。またプロポキシ基以上の炭素数のアルコキシ基は比較的安定なだけ逆に内部に浸透しても基材との結合が遅くなる。ヒドロシリル化反応の触媒には、通常のオレフィンのヒドロシリル化反応に用いる遷移金属触媒あ

るいはラジカル開始剤を用いることができる。遷移金属触媒としては白金、コバルト、ロジウム、パラジウム、あるいはニッケル等の遷移金属錯体あるいはハロゲン化物が、ラジカル開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過安息香酸-*t*-ブチル等が挙げられるが、安全性、反応効率、経済性、及び反応条件等を考えると広く工業的に行われている塩化白金酸を用いる方法が望ましい。触媒量は、例えば塩化白金酸を用いる場合は任意の量で反応を行うことができるが、経済面と衛生面の両方を考えた場合できるだけ少なくする方がよい。シランに対して0.1~5ミリモル%の塩化白金酸触媒を用いれば90℃、5時間の加熱で転化率98%以上のヒドロシリル化が行える。通常、これらの触媒は溶剤等に溶解した溶液を用いる。シリコン系乳化剤は特に制限はなくノニオン性、アニオン性、カチオン性あるいは両性のもの等いずれも使用できるが、シランの安定性あるいは塗工乾燥後の防水性能等の点等から望ましくはノニオン性が好ましい。ノニオン性以外のシリコン系乳化剤を用いると防水性能が多少悪くなる

400, SF8410, SF8700 (以上、トーレ・シリコン株式会社製) 等がある。また、ノニオン性以外のシリコン系乳化剤としては、カルボキシ基含有ポリジメチルシロキサンを塩基で中和したもの(アニオン性)あるいはアミノ基含有ポリジメチルシロキサンを酸で中和したもの(カチオン性)等がある。フッ素系乳化剤は特に制限はなくノニオン性、アニオン性、カチオン性あるいは両性のもの等いずれも使用できるが、シランの安定性あるいは塗工乾燥後の防水性能等の点から望ましくはノニオン性が好ましい。ノニオン性以外のフッ素系乳化剤を用いると防水性能が多少悪くなる場合がある。ノニオン性フッ素系乳化剤としては、例えば一般にパーフルオロアルキルスルホン酸アミド変成ポリアルキレンオキシドの様なノニオン性パーフルオロアルキル含有ポリアルキレンオキシド等が挙げられる。具体的な例としては、EFTOP EF-121, EF-122A, EF-122B, EF-122C, EF-122A3, EF-301, EF-303, EF-305 (以上、新秋田化成株式会社製), MEGAFAC F-142D, F-144

場合がある。ノニオン性乳化剤としてはポリジメチルシロキサンの片末端及び/または両末端および/または側鎖をポリアルキレンオキシド変成したノニオン性ポリアルキレンオキシド変成ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。具体的な例としては、SILWET L-77, L-720, L-722, L-7001, L-7002, L-7602, L-7604, L-7605, L-7607N, Y-7006, FZ-2104, FZ-2110, FZ-2120, FZ-2161, FZ-2162, FZ-2163, FZ-2164, FZ-2165, FZ-2166, FZ-2171 (以上、製造元 日本ユニカー株式会社), KF-351, KF-352, KF-353, KF-354, KF-355, KF615, KF618, KF945, KF907, X-22-6008, X-22-811, X-22-812 (以上、信越化学工業株式会社製), PS071, PS072, PS073, PS074 (以上、チッソ株式会社製), TAF4200, TEA4300 (以上、東芝シリコン株式会社製), SH3746, SH3749, SH3771, SH8

D, F-171, F-172, F-173, F-177, F-183, F-184, F-815 (以上、大日本インキ化学工業株式会社製) 等が挙げられる。

また、ノニオン性以外のフッ素系乳化剤としては、例えばFTOP EF-102, EF-103, EF-104, EF-105, EF-112, EF-123A, EF-123B, EF-306A, EF-501, EF-201, EF-204 (以上、アニオン性 製造元 新秋田化成株式会社), EF-132 (以上、カチオン性, 新秋田化成株式会社製), EF-700 (以上、両性, 新秋田化成株式会社製) 等がある。通常の乳化剤は特に制限はなくノニオン性、アニオン性、カチオン性あるいは両性のもの等いずれも使用できるが、シランの安定性あるいは塗工乾燥後の防水性能等の点等から望ましくはノニオン性が好ましい。ノニオン性以外の乳化剤を用いると防水性能が多少悪くなる場合がある。一般のノニオン性乳化剤としては、例えばグリセロールモノステアレート(HLB 2.8~11.0), グリセロールモノオレエート(HLB 2.8), ソルビタンモノラウレート(HLB 8.6), ソ

ルピタンモノバルミネート (HLB 6.7), ソルピタンモノステアレート (HLB 4.7), ソルピタントリスステアレート (HLB 2.1), ソルピタンモノオレエート (HLB 4.3), ソルピタントリオレエート (HLB 1.8), ソルピタンモノセスキオレエート (HLB 3.7), ポリオキシエチレン (20) ソルピタンモノラウレート (HLB 16.7), ポリオキシエチレン (6) ソルピタンモノラウレート (HLB 13.3), ポリオキシエチレン (20) ソルピタンモノバルミネート (HLB 15.6), ポリオキシエチレン (20) ソルピタンモノステアレート (HLB 14.9), ポリオキシエチレン (6) ソルピタンモノステアレート (HLB 9.6), ポリオキシエチレン (20) ソルピタントリスステアレート (HLB 10.5), ポリオキシエチレン (20) ソルピタンモノオレエート (HLB 15.0), ポリオキシエチレン (6) ソルピタンモノオレエート (HLB 10.0), ポリオキシエチレン (20) ソルピタントリオレエート (HLB 11.0), ポリオキシエチレン (30) ソルピト-

ルテトラオレエート (HLB 10.5), ポリオキシエチレン (40) ソルピトールテトラオレエート (HLB 11.8), ポリオキシエチレン (60) ソルピトールテトラオレエート (HLB 13.8), ポリオキシエチレンラウリルエーテル (HLB 9.6~18.1), ポリオキシエチレンセチルエーテル (HLB 10.7~14.2), ポリオキシエチレンステアリルエーテル (HLB 9.4~13.9), ポリオキシエチレンオレイルエーテル (HLB 8.8~16.2), ポリオキシエチレンオクタルフエニルエーテル (HLB 13.1~17.9), ポリオキシエチレンノニルフエニルエーテル (HLB 7.8~18.9) 等が挙げられる。

乳化剤群の量はシラン成分の0.1~50重量%が好ましい。0.1重量%より少ないと安定なエマルジョンが得られずコンクリートへの浸透性も悪くなる。50重量%より多いと十分な吸水防止性能が得られない。

乳化剤群中には少なくともシリコン系あるいはフッ素系乳化剤が含まれていればよく、その含有量

は100%まで任意に選ぶことができる。しかしながら、コスト等の面からむやみに多く入れる必要はなく、全乳化剤中1~50重量%含まれていれば防水性は向上し乳化剤量も全体的に減らすことができる。逆に1重量%以下では十分な防水性、耐久性の向上をはかることはできない。

以上挙げた炭素数6~20の α -オレフィンとトリアルコキシシランを等m.o.l量ずつ混ぜた混合物に塩化白金酸六水和物の0.1M(モル)イソプロパノール溶液を塩化白金酸が α -オレフィンに対して1~5m(ミリ)m.o.lになるように添加した後、密封容器中90℃5時間以上加熱撹拌することによってS1直結アルキル基の炭素数が6~20のアルキルトリアルコキシシランが得られ、さらにそれをシラン成分の0.1~50重量%の少なくともシリコン系あるいはフッ素系乳化剤を含む乳化剤群を添加してこれを高速撹拌させながら水を加えることによって目的とする水性有機珪素系組成物が得られる。この水性有機珪素系組成物のシラン(有機珪素化合物)成分濃度は1~40重量%が好ましい。1%重量以下では一回の塗工でコンクリートに十分な

浸透吸水防止性能を付与することはできない。さらに、二回目以降の塗工はそれだけ浸透性を低下させることになるので濃度1重量%以下の希薄シラン成分のエマルジョンはこの用途には適さない。また、40重量%以上では粘度が高くなり塗工しにくくなる。浸透深さには粘度の影響はほとんどないが、塗工ムラが生じたり浸透速度が遅くなる等の欠点が出てくるのなら、経済性を考えても40重量%以下で使った方がよい。

(発明の作用)

かくして得られた組成物は、コンクリート等の土木建築基材に塗工することによって内部奥深くまで浸透し結合して、乾燥後に優れた吸水防止性を示し、該基材の劣化を防ぐだけでなく、その乳化剤成分の一部である微量のジメチルオルガノシロキサン基あるいはフッ素化アルキル基等が基材表面に配向することによって長期的な耐久性を付与することができる。また、本発明の組成物は加水分解によって縮合しやすいアルコキシ基が存在するにもかかわらず、室温六ヶ月の貯蔵後も増粘あるいは分離することなく、またコンクリート用浸透吸水防止剤としての性能低

下も起こらず優れた貯蔵安定性を示した。

このように、本発明は建築土木分野において極めて有用な水性有機珪素系組成物であることが解った。

実施例 1

1-n-オクテン 11.2 g, トリエトキシシラン 16.4 g および塩化白金酸・六水和物の 0.1 M イソプロパノール溶液 0.025 ml を混合し密閉容器中で 90℃, 5 時間加熱撹拌後, 室温に戻した。この反応生成物の赤外吸収スペクトルには炭素-炭素二重結合による 1645 cm⁻¹ 付近の吸収がないことから, 1-n-オクテンのヒドロシリル化によってほぼ定量的に n-オクチルトリメトキシシランが生成したことが確認された。

得られた n-オクチルトリメトキシシラン 20 g, ノニオン性乳化剤ポリオキシエチレン (20) ソルビタントリオレエート 3 g, シリコン系乳化剤 SILWET L-7002 (ノニオン性 日本ユニカー株式会社製) 1 g を混合し 1000 rpm 以上で高速撹拌してこれに水 76 g を徐々に加えることによって白色水性エマルジョンが得られた。

実施例 2

比較例 1

乳化剤をポリオキシエチレン (20) ソルビタントリオレエートを 4 g のみとする以外は実施例 1 と同様にして白色水性エマルジョンが得られた。

比較例 2

乳化剤をポリオキシエチレン (20) ソルビタントリオレエートを 2 g のみとする以外は実施例 2 と同様にして白色水性エマルジョンが得られたが, 1 時間後に二層分離が始まった。

比較例 3

市販のメチルトリエトキシシラン 20 g, ノニオン性乳化剤ポリオキシエチレン (20) ソルビタントリオレエート 3 g, シリコン系乳化剤 SILWET L-7002 1 g を混合し 1000 rpm 以上で高速撹拌してこれに水 76 g を徐々に加えることによって白色水性エマルジョンが得られたが, 直ちに二層分離が始まった。

以上, 実施例 1~5, 比較例 1~3 について以下の物性試験を行った。結果を表に記す。

〔貯蔵安定性試験〕—サンプル調整後, 30 ml のサンプル瓶に 20 g 入れて室温中で放置して, そ

ポリオキシエチレン (20) ソルビタントリオレエートの量を 1.5 g, シリコン系乳化剤 SILWET L-7002 の量を 0.5 g, そして水の量を 78 g に替える以外は実施例 1 と同様にして白色水性エマルジョンが得られた。

実施例 3

シリコン系乳化剤 SILWET L-7002 をフッ素系乳化剤 EFTOP EF-122C (ノニオン性 新秋田化成株式会社製) に替える以外は実施例 2 と同様にして白色水性エマルジョンが得られた。

実施例 4

シリコン系乳化剤 SILWET L-7002 をフッ素系乳化剤 EFTOP EF-132 (カチオン性 新秋田化成株式会社製) に替える以外は実施例 2 と同様にして白色水性エマルジョンが得られた。

実施例 5

トリエトキシシラン 16.4 g をトリメトキシシラン 12.2 g とする以外は実施例 1 と同様にして白色水性エマルジョンが得られた。

の外観の変化を見る。

〔吸水試験〕———4 cm×4 cm×8 cm のモルタル試験片 (JISR-5201) に 300 g/m² 全面塗工して常温 12 時間, 100℃ 2 時間乾燥後, JISA-1404 に準じて 24 時間の吸水比を求めた。

防水剤塗工試験体の吸水量 (g)

吸水比 = $\frac{\text{防水剤塗工試験体の吸水量 (g)}}{\text{未塗工試験体の吸水量 (g)}}$

未塗工試験体の吸水量 (g)

なお, 貯蔵安定性が悪く調整後直ちに分離したサンプルについては, よく振盪し一時均一にしてから塗工した。

〔浸透性試験〕———吸水試験後のサンプル片を 100℃ 1 時間乾燥後切断して, その断面に 0.5% メチレンブルー水溶液を塗布して染色しない浸水部分の深さを一辺五ヶ所, 全二十ヶ所測定してその平均を求めた。

(以下余白)

特開平3-115485 (6)

手続補正書 (自発)

平成元年11月17日

特許庁長官 殿



	貯蔵安定性	吸水比(%)	浸透深さ(mm)
実施例 1	六ヶ月以上	9.5	2.7
実施例 2	六ヶ月以上	7.3	2.5
実施例 3	六ヶ月以上	7.6	2.5
実施例 4	六ヶ月以上	10.5	2.6
実施例 1	三ヶ月	10.3	2.4
比較例 1	六ヶ月以上	23.0	2.8
比較例 2	一時間	15.2	2.4
比較例 3	直ちに分離	98.6	0
ブランク	-----	100	0

1. 事件の表示 平成01年特許願第255605号

2. 発明の名称 水性有機珪素系^{組成}成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社

代表者 永島 陸 郎



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第4頁第5行の「防水性」を削除する。

(2) 明細書第4頁第15～16行の「遷移金属触媒あるいはラジカル開始剤の存在下、」を削除する。

方式
審査 (X)

(3) 明細書第6頁第11行の「ジメトキシシラン、ジエトキシシラン」を「メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン」に訂正する。

(4) 明細書第7頁第16～17行の「溶液を用いる。シリコーン系乳化剤は特に制限はなくノニオン」を
「溶液を用いる。
シリコーン系乳化剤は特に制限はなくノニオン」
に訂正する。

(5) 明細書第9頁第7～8行の「性」等がある。
フッ素系乳化剤は特に制限はなくノニオン性、」を
「性」等がある。

フッ素系乳化剤は特に制限はなくノニオン性、」
に訂正する。

(6) 明細書第10頁第12～13行の「会社製」等がある。通常の乳化剤は特に制限はなくノニオン性、」を
「会社製」等がある。

通常の乳化剤は特に制限はなくノニオン性、」に
訂正する。


(7) 明細書第19頁の表において、第6行の

「実施例1」を「実施例5」に訂正する。


【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成6年(1994)12月6日

【公開番号】特開平3-115485
【公開日】平成3年(1991)5月16日
【年通号数】公開特許公報3-1155
【出願番号】特願平1-255605
【国際特許分類第5版】
C09K 3/18 104 8318-4H

手続補正書(自発)

平成6年6月4日 

特許庁長官 殿

1. 事件の表示
特願平1-255605号
2. 発明の名称
水性有機珪素系組成物
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 〒104 東京都中央区京橋二丁目3番13号
名称 東洋インキ製造株式会社
代表者 永島 隆郎 
4. 補正の対象
明細書の発明の詳細な説明の欄
5. 補正の内容
(1) 明細書 15頁、12~13行
「 n -オクチルトリメトキシシラン」とあるのを「 n -オクチルトリエトキシシラン」と訂正する。
(2) 明細書 15頁、14行
「 n -オクチルトリメトキシシラン」とあるのを「 n -オクチルトリエトキシシラン」と訂正する。